

DESULFURIZATION CATALYST OF PETROLEUM BASE HEAVY HYDROCARBON OIL

Publication number: JP55119445

Publication date: 1980-09-13

Inventor: AZUMA HIDEHIRO; TANAKA YASUO

Applicant: CATALYSTS & CHEM IND CO

Classification:

- **International:** C10G45/04; B01J23/85; B01J23/88; B01J35/02;
B01J35/10; C10G45/08; B01J23/76; B01J35/00;
C10G45/02; (IPC1-7): B01J23/88; B01J35/02;
B01J35/10; C10G45/08

- **European:**

Application number: JP19790026570 19790307

Priority number(s): JP19790026570 19790307

[Report a data error here](#)

Abstract of JP55119445

PURPOSE: To maintain the activity of the captioned catalyst, which is obtained by holding the specific fine pore distributions in the columnar catalysts comprising carrying hydrogenation components to porous alumina having petal-form cross sections, for a long time stably and reduce pressure losses.

CONSTITUTION: The desulfurization catalysts comprising carrying hydrogenation components on porous alumina are made into columnar bodies, wherein 3-6 circles of the same diameter as that of the central circle are disposed around the circle of diameters about 0.4-5mm in cross section at an equal angle, the center-to-center distance of the central circle and circumferential circles is made about 1/4-3/4 of the diameter of the central circle and the height of the columnar bodies is made about 2-15mm. Further, the fine pore distributions of the catalysts are measured with a N₂ gas adsorption method and are so arranged that the mean diameters within the range of fine pore diameters 0-600Angstrom are 100-130Angstrom , that the fine pore volume total of diameters of 90-140Angstrom becomes 70% or more of the fine pore volume total of diameters of 0-600Angstrom and that the fine pore volume total having diameters of 0-60Angstrom becomes 10% or less of the fine pore volume total of diameters of 0-600Angstrom . Further, arrangement is so made that the fine pore distribution conditions measured with a mercury penetration method are satisfied as well.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—119445

| | | | |
|--|------|--|--|
| ⑮ Int. Cl. ³ B 01 J 35/02 23/88 35/10 // C 10 G 45/08 | 識別記号 | 厅内整理番号 7624—4G 6674—4G 7624—4G 6794—4H | ⑯公開 昭和55年(1980)9月13日 発明の数 1 審査請求 未請求 |
|--|------|--|--|

(全 10 頁)

⑯石油系重質炭化水素油の水素化脱硫触媒

⑰発明者 田中康夫

北九州市若松区桜町11—9

⑱特 願 昭54—26570

⑲出願人 触媒化成工業株式会社

⑳出願 昭54(1979)3月7日

東京都千代田区大手町2丁目6

㉑発明者 東英博

番2号

北九州市若松区小石本村町1—
120

㉒代理人 弁理士 月村茂 外1名

明細書

1. 発明の名称

石油系重質炭化水素油の水素化脱硫触媒

2. 特許請求の範囲

1. 多孔性アルミナと、これに担持された水素添加成分を含有する水素化脱硫触媒に於て、当該触媒が柱体であつて、その横断面が直径約0.4～5mmの円の周囲にその中心から等角に直径の等しい3～6ヶの円を配して、中央の円の中心から等角にある円の中心までの距離を中心の円の直径の約1/4～3/4とすると共に、等角にある円の直径を中央の円のそれにほぼ等しくした花弁状を呈し、この花弁状横断面を持つ柱体の高さが約2～15mmの範囲にあり、且つ上記触媒の細孔分布が下記の(a)及び(b)の両條件を共に満足することを特徴とする石油系重質炭化水素油の水素化脱硫触媒、

(a) 燃素ガス吸着法で測定した細孔分布條件

細孔直径が0～600Åの範囲にある細孔

の平均直径が100～130Åであり、90～140Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が、0～600Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計の少なくとも70%であり、0～60Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が、0～600Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計の10%以下である。

(b) 水銀圧入法で測定した細孔分布條件

細孔直径が62～600Åの範囲にある細孔の平均直径が90～130Åであり、平均直径±10Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が62～600Åの細孔容積の少なくとも60%を占め、平均直径±10Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が62～600Åの細孔容積の10%以下である。

2. 等角にある円の直径が中央の円の直径の±20%の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の触媒、

3. 多孔性アルミナに担持された水素添加成分がニッケル、コバルト及びモリブデンの酸化

物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒、

4. ニッケル、コバルト及びモリブデンの酸化物の担持量がNiOとして10wt%以下、CoOとして10wt%、MoO₃として5～30wt%である特許請求の範囲第3項記載の触媒、

3. 発明の詳細な説明

本発明は石油系重質炭化水素油（以下、重質油と呼ぶ）の水素化脱硫に有効な触媒に関するものであつて、さらに詳しくは、長期間安定な触媒活性を保持し得る特定な細孔分布を持ち、しかも運転コストに多大な影響を与える圧力損失を極力減少させ得る特殊な形状を有した水素化脱硫触媒に係る。

本発明の共同発明者一人である東は、先に他の共同研究者3名と共に、重質油用水素化脱硫触媒の細孔分布と、活性並びに寿命との関係を解明して、高活性で寿命の長い新しい水素化脱硫触媒を開発した（特願昭53-99055号出願参照）。この新触媒は多孔性アルミナとこれ

- 3 -

に担持された水素添加成分とで構成され、その特徴とするところは当該触媒の細孔分布が下記の(a)、(b)両条件を共に満足する点にある。

(a) 硫素ガス吸着法で測定した細孔分布條件

細孔直径が0～600Åの範囲にある細孔の平均直径が100～130Åであり、90～140Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が、0～600Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計の少なくとも70%であり、0～60Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が、0～600Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計の10%以下である。

(b) 水銀圧入法で測定した細孔分布條件

細孔直径が62～600Åの範囲にある細孔の平均直径が90～130Åであり、平均直径±10Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が62～600Åの細孔容積の少なくとも60%を占め、平均直径±10Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が62～600Åの細孔容積の10%以下である。

- 4 -

尚、上に規定した細孔分布條件に關し、窒素ガス吸着法にはジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第7巻、第373頁（1951年）所載の方法を採用し、水銀圧入法にはCALRO ERBA社製の水銀圧入式細孔分布測定機220型を使用して、触媒角13°、表面張力47.3dyn/cmの條件を採用する。

上記した如き細孔分布特性を有する触媒は、その平均細孔直径が90～130Åの範囲にあつて細孔分布が狭く、しかも殆どすべての細孔が円筒状にあるため、重質油と接触とした情況下でもアスファルテン乃至アスファルト成分を細孔内に侵入させることがない。従つてこの触媒は重金属並びに炭素質の析出が比較的少なく、その分だけ触媒寿命の延長を可能にする。しかのみならず、この触媒はアスファルテン乃至アスファルト成分の侵入を許さぬものの、比較的長大分子の錠状化合物及び錠状化合物を細孔内に呼び込めるため、水素化脱硫活性を高水準に維持できる利点を備えている。

- 5 -

ところで、不均一系の接触反応にあつては、一般に触媒粒子の単位重量当りの表面積は大きい程好ましく、換算すれば触媒粒子のサイズは小さい程接触反応にとつて有利である。しかし、触媒粒子を小さくすれば必然的に反応塔の充填的空隙率が減少して反応塔内での圧力損失（以下、APと記す）を増大させる結果を招くので、触媒の小型化には一定の限界がある。こうした事情から重質油の水素化脱硫には、直徑約1～1/5.0インチ程度の円筒状又は球状に成型した触媒がこれまで汎用されて来た。しかしながら、商業的規模で重質油の水素化脱硫を行なう場合には、100トン単位もの多量の触媒を充填した反応塔に、大量の水素を流しながら高分子量で高粘度の重質油を流下反応せしめる關係で、APはどうしても大きくならざるを得ない。これに加えて当該反応塔は高圧容器であるため、反応塔の直徑を大きくすることには限度がある。従つて水素化脱硫の反応塔は直徑／高さの比が小さいのが通例であつて、これが反応塔に於け

- 6 -

る ΔP を増大させる原因ともなつてゐる。

周知の通り、反応塔での ΔP と運転コストとは密接な関係があつて、 ΔP の増大は水素化脱硫触媒の運転コストを大幅に高騰させる。それ故 ΔP の大小は実操業にとつて極めて重要であるが、前記の如き形状と寸法を持つた水素化脱硫触媒を使用する限り、かなりの ΔP を覚悟しなければならない。

本発明者らは先に紹介した特願昭53-99055号発明に係る水素化脱硫触媒が高活性で長寿命であるという特性に着目し、この特性を活かしつつ反応塔内での ΔP を従来よりも低減せ得る触媒を提案すべく、水素化脱硫活性を加味しながら触媒の形状と寸法について検討を重ねて、ここに本発明を完成した。

而して本発明に係る重質油の水素化脱硫触媒は、多孔性アルミナと、これに担持された水素添加成分を含有する水素化脱硫触媒に於て、当該触媒が柱体であつてその横断面が直徑約 0.4 ~ 5 mm の円の周囲にその中心から等角に直徑の

- 7 -

等しい 3 ~ 6 ケの円を配して、中央の円の中心から等角にある円の中心までの距離を中央の円の直徑の約 $1/4$ ~ $3/4$ とすると共に、等角にある円の直徑を中央の円のそれにはば等しくした花弁状を呈し、この花弁状横断面を持つ柱体の高さが約 2 ~ 15 mm の範囲にあり、且つ当該触媒の塗覆ガス吸着法で測定した細孔分布と、水銀圧入法で測定した細孔分布がそれぞれ前掲の (a), (b) 両條件を満足することを特徴とする。

すなわち本発明の触媒は、特定な細孔分布を有している点で在来の水素化脱硫触媒と区別され、その形状が特殊な花弁状横断面を持つた柱体である点で特願昭53-99055号発明の水素化脱硫触媒と識別される。そこでまず本発明に係る触媒の形状的特徴を図面に沿つて説明すれば、次の通りである。

第1図の (a), (b) はそれぞれ本発明に係る触媒の花弁状横断面の一例を示すものであつて、花弁状横断面が中央の円の周囲にその中心から等角に直徑の等しい 4 ケの円を配して構成される

- 8 -

場合が図示されている。そして第1図の (a) では中央の円の中心と等角にある周囲の円の中心との距離が、中央の円の直徑の $1/4$ にあり、(b) ではその距離が中央の円の直徑の $3/4$ にあつて、中央の円と周囲の円との中心間の距離は、上記の範囲内で任意に選択することができる。また第1図に示す例では周囲の円の数が 4 ケで、周囲の円と中央の円と同一直徑にあるが、本発明では周囲の円の数を 3 ~ 6 ケの範囲で選択できる外、周囲の円と中央の円の直徑はほぼ等しければ必ずしも同一である必要はない。ここで「ほぼ等しい」とは上記両円の直徑の差が土 20 % であることを意味する。

上記の如き特殊な花弁状横断面を持つたところの柱体である本発明の水素化脱硫触媒は、多孔性アルミナを所望の形状に成型し、これに水素添加成分を担持させる方法で通常製造される。それ故、触媒製造にあたつては、触媒担体として使用される多孔性アルミナを本発明が企図した特殊形状に成型しなければならない。しかし

そうした担体の成型は通常の押出し成型機のダイスを所望形状に加工するだけ可能であるから、著しいコストアップを招來することがない。押出し成型されたアルミナは、典型的には 110 °C で一夜風乾後 550 °C で、3 時間焼成して触媒担体となる。次いで触媒担体には水素添加成分を担持させるが、ここで使用される水素添加成分とその担持手段は公知であつて、本発明でもこれを採用することができる。例えばパラモリブデン酸アンモニウムとアンモニア水と水を加えてこれを担体に含浸させて一旦乾燥し、かかる後硝酸コバルトと硝酸ニッケルを含む水溶液を含浸させた後、乾燥して 550 °C で焼成する方法が採用可能である。この場合、各水素添加成分の担持量はそれぞれ NiO として 1.0 wt% 以下、CoO として 1.0 wt% 以下、MoO₃ として 5 ~ 30 wt% 以下であることを可とする。こうして所望の花弁状横断面を持つた柱体状の触媒が得られるが、本発明の水素化脱硫触媒はこうした形状的特徴に加えて、水素添加成分を添加した

- 9 -

- 10 -

状態での細孔分布が下記の(a), (b)両条件を共に満足しなければならない。

(a) 鹽素ガス吸着法で測定した細孔分布条件

細孔直径が $0\sim 600\text{ \AA}$ の範囲にある細孔の平均直徑が $100\sim 130\text{ \AA}$ であり、 $90\sim 140\text{ \AA}$ の細孔直徑を持つ細孔の容積合計が、 $0\sim 600\text{ \AA}$ の細孔直徑を持つ細孔の容積合計の少なくとも 70% であり、 $0\sim 60\text{ \AA}$ の細孔直徑を持つ細孔の容積合計が、 $0\sim 600\text{ \AA}$ の細孔直徑を持つ細孔の容積合計の 10% 以下である。

(b) 水銀圧入法で測定した細孔分布条件

細孔直徑が $62\sim 600\text{ \AA}$ の範囲にある細孔の平均直徑が $90\sim 130\text{ \AA}$ であり、平均直徑 $\pm 10\text{ \AA}$ の細孔直徑を持つ細孔の容積合計が $62\sim 600\text{ \AA}$ の細孔容積の少なくとも 60% を占め、平均直徑 $\pm 10\text{ \AA}$ の細孔直徑を持つ細孔の容積合計が $62\sim 600\text{ \AA}$ の細孔容積の 10% 以下である。

ここで、塩素ガス吸着法にはジャーナル・オ

-11-

プ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第7卷、第373頁(1951年)所載の方法を採用し、水銀圧入法にはCALRO ERBA社製の水銀圧入式細孔分布測定機220型を使用して、接触角 13° 、表面張力 47.3 dyn/cm の條件を採用する。

本発明の水素化脱硫触媒はその特殊な細孔分布の故に、重質油の水素化脱硫に使用して長期間安定な触媒活性を持続し、また独特な形状的特徴を備えているために、従来触媒に比較して反応塔内での ΔP を小さくすることができるという格別な効果を發揮する。

進んで実施例を示して本発明の触媒をさらに具体的に説明すると共に、試験例によつて当該触媒の性能を実証する。

実施例1

アルミナとしての濃度 5.0 wt\% のアルミニン酸ソーダ溶液を 60°C に加温し、これに安定化剤としてグルコン酸水溶液を加え、ついでアルミナとしての濃度 2.5 wt\% の 60°C に加温した餌

-12-

酸アルミニウム溶液を約10分間で添加して調合スラリーのpHを 7.0 とした。このアルミナ調合スラリーを洗浄しアルミナ水和物を得た。このアルミナ水和物に少量のアンモニア水を加えてpH $1.0.5$ とし、かつアルミナ水和物のアルミナ濃度を 9% に調整した。このアルミナ水和物のスラリーを 95°C で1.5時間加温攪拌したのち、さらにニーダーで加温捏和して可塑性のある捏和物を得た。この捏和物を次の9種の形状に押出し成型した。

- 1) 円筒体； $1/50\phi, 1/32\phi, 1/16\phi, 1/12\phi$ ；これらをそれぞれA, B, C, Dとする。
- 2) 第2図に示す四葉型横断面を持つ柱体；直徑が 0.5 mm の中央の円の周囲にその中心Oからほぼ等角に直徑の等しい3ヶの円(直徑 0.5 mm)を配し、その各円の中心A, B, C, DとOとの距離がそれぞれ 0.33 mm ($0.5\text{ mm} \times \frac{2}{3}$)である花弁状横断面を持つた平均高さ 3.3 mm の柱体。これをEとする。

-13-

3) 花弁状横断面(第3図参照)を持つた柱体；

- I) 直径 0.5 mm の中央の円の周囲にその中心Oから等角に直徑の等しい3ヶの円(直徑 0.5 mm)を配し、その各円の中心A, B, CとOとの距離がそれぞれ 0.375 mm ($0.5\text{ mm} \times \frac{3}{4}$)である花弁状横断面を持つた平均高さ 3.3 mm の柱体。これをFとする。
- II) 中心A, B, CとOとの距離がそれぞれ 0.250 mm ($0.5\text{ mm} \times \frac{2}{4}$)であり、平均高さが 2.9 mm である以外は上記Fと同一形状の柱体。これをGとする。
- III) 中心A, B, CとOとの距離がそれぞれ 0.420 mm ($0.5\text{ mm} \times \frac{5}{6}$)である以外は上記Fと同一形状の柱体。これをHとする。
- IV) 中心A, B, CとOとの距離が 0.1 mm ($0.5\text{ mm} \times \frac{1}{5}$)であり、平均高さが 3.0 mm である以外は上記のFと同一形状の柱体。これをIとする。
- 4) 粉粒体；これをJとする。

一旦 $1/8\phi$ の円筒状に押出し成型後、こ

-14-

れを粉碎し、粒径が100～120μになるようふるい分けた粉粒体。

これら押出し成型品A～I及び粉粒体Jの10種を、それぞれ110℃で1昼夜風乾後、550℃で3時間焼成した。

パラモリブデン酸アンモニウム55gIC、1.5wt%のアンモニア水63.9gを加え、さらに全細孔容積に充分見合う含浸液量とするため、水2,330gを加えた溶液を調製し、これを前記の焼成粗体5gに含浸させた。ついで110℃で1晩風乾し、この乾燥品に、硝酸コバルト27.5gと硝酸ニッケル16.5gを含む水溶液を含浸させて、乾燥した。しかし後550℃で1時間マツフル炉で焼成して触媒とした。これらの触媒A～JはいずれもMoO₃、NiOおよびCoOとしてそれぞれ1.20, 0.8および1.3wt%の水素添加成分を含有する。これらの触媒A～Iの窒素吸着法により求めた0～600Åの細孔容積は0.62ml/gであり、0～600Åの範囲の細孔の平均直径は10.5Åであり、細孔直径90

-15-

～140Åの細孔容積は、細孔直径0～600Åの細孔容積の74.5%であり、細孔直径0～60Åの細孔容積は、細孔直径0～600Åの細孔容積の1.0%であつた。

また、この触媒の水銀圧入法による細孔分布は、細孔直径62～600Åの範囲の平均細孔直径が9.4Åで、全細孔容積の76.5%が9.4±1.0Åの細孔で占められ、10.4Å以上の細孔の容積が全細孔容積の7.5%であつた。

比較例1

実施例1で用いた多孔性アルミナ粗和物とは別種の、多孔性アルミナ粗和物を使用して実施例1と同様な手順で上記の触媒Gに相当する形状の触媒を調製した。これをKとする。この触媒Kの窒素吸着法で求めた0～600Å細孔の平均直径は8.1Åであり、細孔直径90～140Åの細孔容積が0～600Åの細孔容積の27%であり、かつ0～60Åの細孔容積は、0～600Åの細孔容積の3.0%であつた。また、水銀圧入法で求めた細孔直径62～600Åの範囲の平均

-16-

細孔直径は7.1Åであり、細孔直径7.1±1.0Åの細孔で占められる容積が62～600Åの細孔容積の85%であり、8.1Å以上の細孔容積は、62～600Åの細孔容積の1.5%であつた。この触媒Kは、触媒Gと似た細孔構造をもつが、ただ細孔の平均直径が8.1ÅとGより小さい。

比較例2

多孔性アルミナ粗体を本発明の独特の形状に成型し、実施例1と同様にモリブデン、ニッケルおよびコバルトを担持させた。この触媒は実施例1と同じくMoO₃、NiO、CoOとしてそれぞれ1.20, 0.8, 1.3wt%の水素添加成分を含有する。この触媒をしとする。この触媒の窒素吸着法により求めた0～600Åの細孔の平均直径は14.7Åであつて、細孔直径90～140Åの細孔容積は、細孔直径0～600Åの細孔容積の23.5%であり、かつ、0～60Åの細孔容積は細孔直径0～600Åの細孔容積の0%であつた。

-17-

また、水銀圧入法で求めた細孔直径62～600Åの範囲の細孔の平均直径は14.4Åであり、直径14.4±1.0Åの細孔で占められる容積が、62～600Åの細孔容積の60%であり、細孔直径15.4Å以上の細孔容積は62～600Åの細孔容積の20%であつた。この触媒はほとんどの細孔が15.0Å付近に集中しており、本発明触媒の細孔径をほぼ4.0Åだけ大きいほうに移動させたものである。

試験例1

実施例および比較例1～2で得た各種触媒を用い、クエート産常圧残渣油を水素化脱硫した。原料油性状、試験装置、試験条件を次に示す。

1) 原料油性状

| | |
|---------------|-------|
| 比重 (15/4°C) | 0.956 |
| 硫黄分 (wt%) | 3.77 |
| 氮素分 (ppm) | 2,100 |
| アスファルテン (wt%) | 3.9 |
| マグネシウム (ppm) | 4.8 |
| ニッケル (ppm) | 1.4 |

-18-

2) 試験装置

試験に用いた装置は固定床方式によるものであり、反応管の寸法は外径 27 mm, 内径 19 mm, 長さ 3 m である。反応管の中心に反応温度を測定するための熱電対用のシエルを取り付け、このシエル内を熱電対を移動させながら触媒層の平均温度を測定した。また、反応管の外部は均熱のため金属ブロックで囲み、その外側に 5段の電気炉を設けて反応温度をコントロールした。

3) 試験条件

- 硫化操作：触媒 150 g を秤量し、その容積に対し毎時あたり 830 倍の水素（3 % の硫化水素を含む）を流しながら、大気圧下 330 °C で 3 時間の硫化処理を行つた。

B) 試験條件

| | | |
|----------------------------------|-----------------------------|-----|
| 反応温度 | (°C) | 361 |
| 反応圧力 | (kPa/cm ² , G) | 150 |
| L.H.S.V | (hr ⁻¹) | 1.0 |
| 水素/炭化水素油 (Nm ³ /Kg) | | 830 |

-19-

粘度 1.2 cSt (37.8 °C) 流量 8.2
l/hr (線速 27 m/hr に相当)
ガス 市販空素、流量 9.8 l/hr (線速
320 m hr に相当)

触媒 B を使用した際の圧力損失 ΔP を 100 とした場合の各触媒の ΔP 相対値を表 1 および第 5 図に示す。

(以下余白)

特開昭55-119445(6)

水素濃度 (mol %) 9.0

以上の條件で 100 時間のならし運転を行い、100 ~ 110 時間目で活性比較を行つた。脱硫活性は触媒 B の 361 °C における脱硫反応のみかけの反応速度定数 (2 次式) を 100 としてこれとの相対値で求めた。結果を表 1 および第 4 図に示す。また各使用触媒の性状および反応管内の充填密度を表 1 に併記した。尚、触媒 E, F, G, H, I, K の平均径は第 2 ~ 3 図に示すに相当し、耐圧強度は第 2 ~ 3 図の矢印方向から測定した値である。

試験例 2

試験例 1 で用いたものと同じ触媒 A ~ L を用い、実装置規模の反応塔を想定した條件でガスおよび油による圧力損失を実測した。装置と測定條件はつきのようである。

| | |
|--------|--------------------------------------|
| 充填装置寸法 | 内径 20.5 mm, 外径 32 mm, 長さ 5,000 mm |
| 使用触媒量 | 1,485 mg (容積一定) |

油 市販灯油 (比重 1.5 / 4 °C, 0.792,

-20-

-21-

表 1

| 触媒名 | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L |
|---------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|------|----------|----------|
| 平均径×平均高さ(mm) | 0.50×3.0 | 0.89×2.49 | 1.56×3.40 | 2.35×4.21 | 1.19×3.28 | 1.09×3.30 | 1.00×2.91 | 1.01×3.30 | 0.64×3.0 | — | 1.00×2.8 | 1.01×3.0 |
| 充填密度(g/cc) | 0.70 | 0.67 | 0.68 | 0.68 | 0.61 | 0.60 | 0.65 | 0.60 | 0.70 | 0.80 | 0.70 | 0.67 |
| 表面積(m ² /g) | 2.24 | 2.24 | 2.17 | 2.18 | 2.14 | 2.21 | 2.17 | 2.13 | 2.13 | 2.18 | 2.48 | 1.50 |
| 細孔容積(ml/g) | 0.65 | 0.66 | 0.65 | 0.64 | 0.64 | 0.63 | 0.62 | 0.65 | 0.65 | 0.64 | 0.50 | 0.55 |
| 耐圧強度(Kg/mm ²) | 0.30 | 0.50 | 0.80 | 0.70 | 1.14 | 0.59 | 0.64 | 0.20 | 0.20 | — | 0.71 | 0.45 |
| 4P相対値 | 1.80 | 1.00 | 5.4 | 4.2 | 6.5 | 8.2 | 8.6 | 8.0 | 13.0 | — | 8.1 | 8.0 |
| 脱硫活性相対値 | 1.40 | 1.00 | 7.1 | 4.6 | 8.7 | 12.0 | 11.6 | 8.0 | 14.0 | 14.0 | 8.6 | 8.7 |

* 触媒 E, F, G, H, I, K 及び L についての平均径は第 2 及び第 3 図に於ける d を言う。

-22-

以上の試験結果をまとめると、まず、標準触媒を B としたとき、第 4 図から円筒状触媒 A, B, C, D について粒子径が小さくなるに従い脱硫活性が向上していることがわかる。また極めて小さい粒径の破碎触媒 J と触媒 A とは同じ脱硫活性を示す。換言すれば触媒 A は粒子の内部まで脱硫反応に使用されているといえよう。

触媒 K および L はアルミナ担体が別のものでありまた、細孔分布が異なるため水素化脱硫活性は小さい。触媒 E は本発明触媒に類するものであるが、その形状が不適当であるため触媒 B よりも低活性である。本発明触媒である F, および G は明らかに別の部類に属する好適な活性を示す。これは該触媒を構成する粒子径が約 0.5 mm の円筒状押出品の集合体となつておらず、またその形状がすぐれているためである。

すなわち、前述したように、触媒の特性に見合つた粒子径の集合体を本発明の形状としたことが良好な活性を示す原因であるが、なお、4P を上昇させるものであつてはならないことはも

ちろんである。ところがこれは第 5 図からわかるように標準触媒 B よりも高い活性を示すだけでなく、4P も明らかに低いという結果がえられている。ただし、触媒 E, K および L も同様に低い 4P を示しており、低 4P と高活性をあわせもつためには、たんにその形状が本発明のものであることだけではなく、触媒の細孔分布もまた本発明のものでなければならないことがわかる。

なお、触媒 H および I はその横断面が花弁状を呈するが、寸法的に本発明の範囲から除外される。すなわち、花弁状横断面に於て中央円と周辺円との距離が長い（中央円直径の 5/6）触媒 H は、かさ比重が軽くなりすぎ、触媒強度が大幅に低下しており、4P は小さいか実用触媒としては活性も低い。また、触媒 I はあまりにも各円の中心が集まりすぎて、本発明の好ましい特性を実現していない。この触媒は活性は高いが 4P が高い値を示す。

度上昇割合との関係を示すグラフである。

試験例 3

クエート常圧残渣油を使用し試験例 1 で示した条件下で、触媒 B および本発明の触媒 F を用いた長期寿命試験を行つた。すなわち、L.H.S. $V = 1.0 \text{ hr}^{-1}$ 、水素／炭化水素油 = 830 Nm³/Kl、反応圧力 = 150 Kg/dl、水素濃度 = 9.0 mol% の条件で生成油の硫黄分が 1.0 wt% になるよう反応温度を制御した。試験結果を第 6 図に示すか、この結果から触媒の物理的性状は全く同じであつても、その性能を大幅に向上させるため、粒子径を小さくし、粒子のすべての部分が有効に使用されるようにした本発明触媒のほうがあきらかに長い触媒寿命をもつことがわかる。

4. 図面の簡単な説明

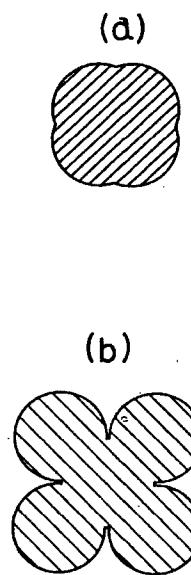
第 1 図は本発明の一実施例たる触媒の横断面図、第 2 図は従来触媒の横断面図、第 3 図は本発明の別の実施例たる触媒の横断面図、第 4 図は触媒平均径と脱硫活性相対値との関係を示すグラフ、第 5 図は触媒平均径と AP 相対値との関係を示すグラフ、第 6 図は運転時間と反応温

特許出願人 触媒化成工業株式会社

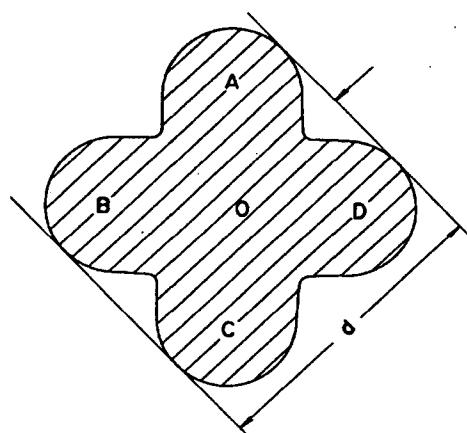
代理人 弁理士 月 村



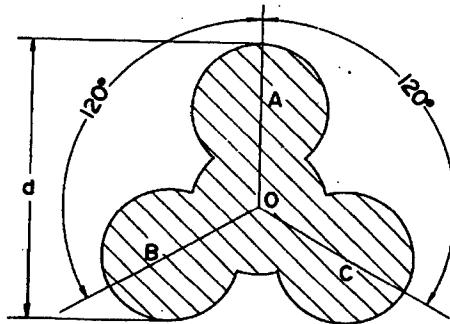
第 1 図



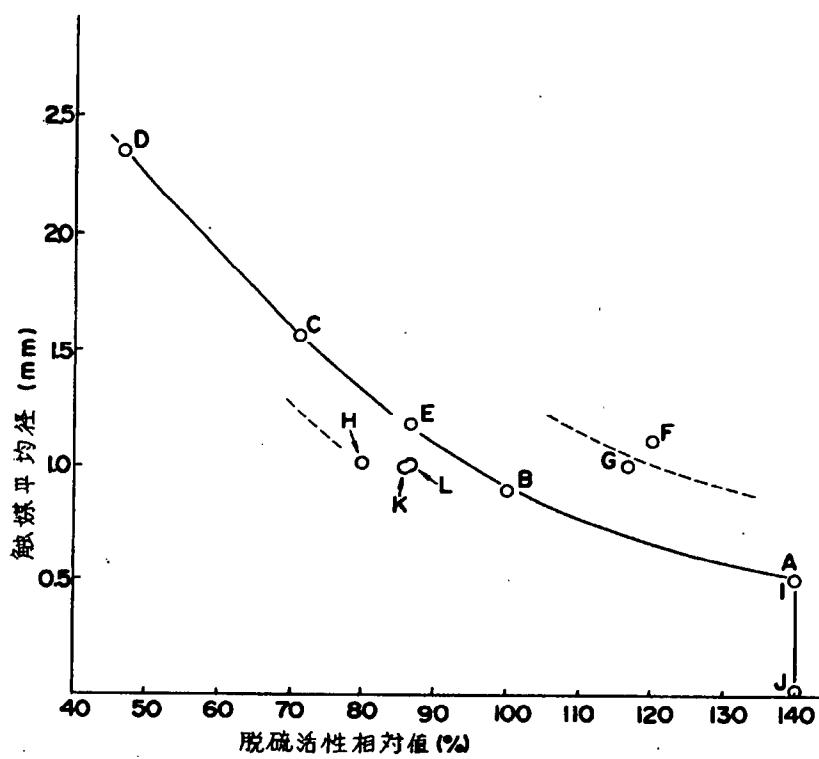
第 2 図



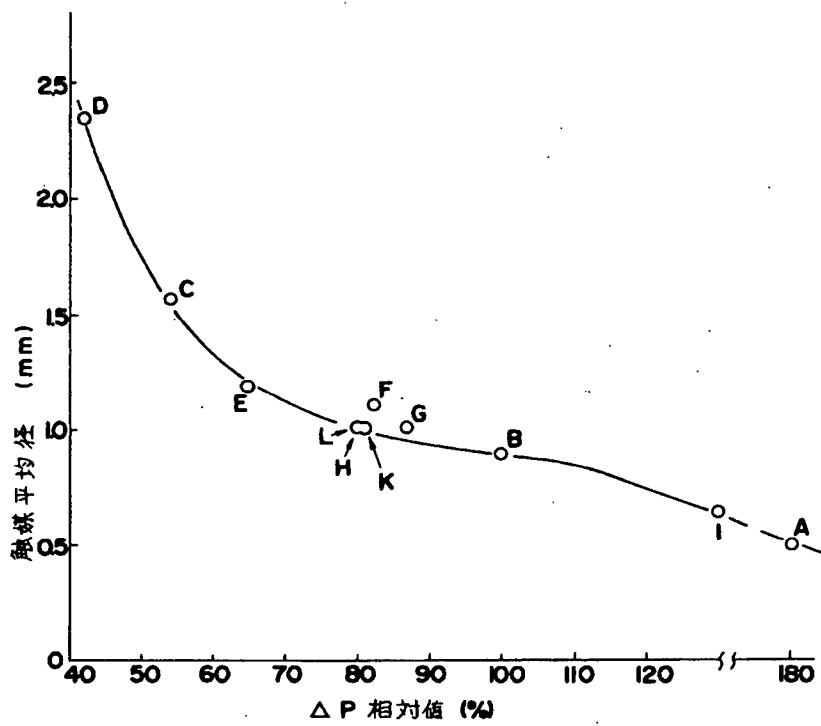
第 3 図



第4図



第5図



第 6 図

